

Verfahren zur Polymerisation von Formaldehyd Verfahren zur Polymerisation von Formaldehyd

Patent number: DE1037705
Publication date: 0000-00-00
Inventor: MACDONALD ROBERT NEAL
Applicant: DU PONT
Classification:
- international:
- european: C08G2/00
Application number: DED1037705 00000000
Priority number(s):

Abstract not available for DE1037705

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

DEUTSCHES  PATENTAMT

AUSLEGESCHRIFT 1 037 705

P 10379 IVb/39c

ANMELDETAG: 29. AUGUST 1953

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 28. AUGUST 1958

1

Die Erfindung bezieht sich auf hochmolekulare Formaldehydpolymere und ihre Herstellung.

Es ist bekannt, daß Formaldehyd zu verschiedenen Produkten polymerisiert werden kann. Derartige Produkte und Methoden sind von H. Staudinger in »Die hochmolekularen organischen Verbindungen«, Julius Springer, Berlin, 1932, und von Walker in »Formaldehyde«, Reinhold Publishing Corp., New York, 1944, beschrieben worden. Die dort angegebenen Methoden werden nach der heute angewendeten Terminologie entweder als »Block-« oder »Lösungs-«-Polymerisation bezeichnet. Die Produkte werden sowohl von Staudinger als auch von Walker EU-Polyoxymethylene genannt. Die Methode der Blockpolymerisation besteht darin, daß man wasserfreien gasförmigen Formaldehyd zu einer Flüssigkeit kondensiert und diese bei etwa -80° hält, bis die Polymerisation beendet ist. Die Produkte der Blockpolymerisation sind feste Blöcke von polymerem Formaldehyd. Bei der Lösungspolymerisation wird monomerer Formaldehyd in eine nicht gerührte Flüssigkeit, wie Äther, eingeleitet, welcher bei etwa -80° ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für das Monomere ist. Darauf läßt man die Lösung sich auf Raumtemperatur erwärmen. Die Lösungspolymerisation kann mit oder ohne Katalysator zur Einleitung der Reaktion durchgeführt werden. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise Bortrichlorid oder Trimethylamin. Das Produkt der Lösungspolymerisation ist eine pulverförmige oder gekörnte Substanz.

Blockpolymere, die nach Staudinger hergestellt sind, ergeben Filme, die anfänglich eine hohe Zähigkeit besitzen, aber diese Eigenschaft rasch verlieren, wenn man den Film an Luft bei 105°C oder bei Raumtemperatur längere Zeit stehenläßt.

EU-Polyoxymethylen, welches durch Lösungspolymerisation in Äther hergestellt wird, ist nach Angaben Staudingers dem Blockpolymeren in seinen plastisch-elastischen Eigenschaften unterlegen.

Es ist bekannt, daß nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren minderwertige Formaldehydpolymere entstehen, welche so unbeständig sind, daß man es niemals für möglich hielt, aus Formaldehydpolymeren Formkörper, Fasern, Filme, Borsten und andere Gegenstände herzustellen, wie man sie gewöhnlich aus synthetischen Plasten formt. Viele dieser nach den bisher bekannten Methoden hergestellten Massen scheinen zwar bei ihrer Herstellung zunächst brauchbar zu sein, aber beim Altern oder Stehenlassen erleiden sie einen Abbau, werden spröde und sind auch in anderer Beziehung nachteilig.

Es wurde nun gefunden: Wenn man wasserfreien monomeren Formaldehyd stetig in ein Reaktionsmedium (Lösungsmittel) einleitet, welches chemisch

Verfahren zur Polymerisation
von Formaldehyd

Anmelder:

E. I. du Pont de Nemours and Company,
Wilmington, Del. (V. St. A.)Vertreter: Dr.-Ing. W. Abitz, Patentanwalt,
München 27, Gaußstr. 6

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 30. August 1952 und 30. Juni 1953

Robert Neal Macdonald, Wilmington, Del. (V. St. A.),
ist als Erfinder genannt worden

2

gegen Formaldehyd inert ist, und solche Reaktionsbedingungen wählt, daß die Polymerisation mit lenkbarer Geschwindigkeit abläuft, die derjenigen entspricht, mit welcher das Monomere eingeführt wird, entsteht eine Dispersion von hochmolekularem, polymerem Formaldehyd, der in Gegenstände von ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften geformt werden kann.

Durch Gießen, Spinnen und die moderne Verformungstechnik wurden die nach den bekannten Verfahren hergestellten Polymeren so weit abgebaut, daß sie technisch sich lediglich als Quelle für monomeren Formaldehyd eignen. Andererseits können die erfindungsgemäß hergestellten Massen nach den üblichen Verfahren verpreßt, gezogen, gesponnen oder in Körper geformt werden, ohne daß sie einen bedenklichen Abbau erfahren. Außerdem behalten die Gegenstände, die gemäß der Erfindung hergestellt sind, ihre guten Eigenschaften der Zähigkeit, Steifigkeit, Homogenität und ihres Aussehens. Es ist nicht völlig geklärt, warum man mittels der erfindungsgemäßen Verfahren zu so auffallend besseren Ergebnissen als nach dem Stande der Technik kommt. Man kann annehmen, daß die Einführung des Monomeren in ein Reaktionsmedium, in welchem es so schnell polymerisiert wird, wie es mit dem Reaktionsmedium in Berührung kommt, eine gewisse Reinigung des Monomeren, des Reaktionsmediums oder beider bewirken kann. Es kann daher monomerer Formaldehyd nur in solch geringen Mengen anwesend sein, daß die zahlreichen

bekannten Reaktionen des Formaldehyds nicht in merklichem Umfang eintreten. Im Ergebnis werden deshalb nach den vorliegenden Verfahren längere und stärkere Ketten von (CH_2O) -Einheiten mit weniger fremden und möglicherweise schwachen Elementen in der Kette gebildet. Im Gegensatz zu der vorliegenden Erfindung führte man bisher Formaldehyd bei etwa -80°C in eine Reaktionskammer ein, verschloß diese und ließ dann die Polymerisation ablaufen. Sie erforderte oft einen Zeitraum von Tagen und verlief manchmal mit explosionsartiger Heftigkeit. Es kann sein, daß die bekannten Verfahren so viele schwache Elemente in das Polymere einführen, daß an diesen schwachen Stellen Abbaureaktionen erfolgten und das Polymere zerstört wurde.

Die gemäß der Erfindung hergestellten Polymeren zeichnen sich entweder dadurch aus, daß sie einen Zähigkeitsgrad von mindestens 1 haben oder daß ihre thermische Stabilität, ausgedrückt als die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der thermischen Zersetzung bei 220°C , k_{222} , unter 1 Gewichtsprozent des Polymeren je Minute liegt. Die experimentelle Bestimmung von Zähigkeit und thermischer Stabilität werden unten erläutert.

Nach Fig. 1 ist der Zähigkeitsgrad auf der Ordinate und k_{222} (die thermische Stabilität) in Gewichtsprozent/Minute auf der Abszisse abgetragen. Die gesamte, von Abszissen und Ordinate eingeschlossene Fläche ist durch zwei sich schneidende Geraden, deren eine dem Zähigkeitsgrad 1 und deren andere einem $k_{222}=1\%$ /Minute entsprechen, in vier Bezirke unterteilt. Die Eigenschaften der Formaldehydpolymeren gemäß der Erfindung schließen Produkte ein, die den Bezirken 1, 2 und 3 zugeordnet werden können, nicht aber diejenigen Produkte, die dem Bezirk 4 zuzuordnen sind. Die Polymeren im Bezirk 4 haben einen k_{222} -Wert von 1% /Minute oder mehr und einen Zähigkeitsgrad unter 1 und sind für die Herstellung von Filmen, Folien und Fasern u. dgl. als weniger geeignet anzusehen. Alle bisher bekannten Polymeren haben den Zähigkeitsgrad 0 und einen k_{222} -Wert von mehr als 1% /Minute und liegen deshalb auf der Grundlinie von Bezirk 4.

Von den Bezirken 1, 2 und 3 ist 2 vom Standpunkt der Zähigkeit und thermischen Stabilität als besonders erwünscht anzusehen. Alle Polymeren dieses Bezirkes haben einen Zähigkeitsgrad von 1 oder mehr sowie einen k_{222} -Wert von weniger als 1% /Minute, also sowohl eine ausreichende Zähigkeit als auch eine gute thermische Stabilität. Die dem Bezirk 1 zuzuordnenden Polymeren haben eine gute thermische Stabilität (k_{222} unter 1% /Minute), aber keinen Zähigkeitsgrad von mindestens 1. Diese Polymeren sind für die Herstellung von Gegenständen geeignet, welche ihre ursprüngliche Zähigkeit nicht sehr lange oder bei hohen Temperaturen beibehalten müssen, aber welche thermisch so stabil sein müssen, daß sie bei ihrer Verarbeitung keine Zersetzung erfahren. Die dem Bezirk 3 zuzuordnenden Polymeren haben dagegen einen Zähigkeitsgrad von mindestens 1 und einen k_{222} -Wert von 1% /Minute oder mehr. Diese Polymeren eignen sich für die Herstellung von Gegenständen, welche ihre Zähigkeit bei ihrem schließlichen Verwendungszweck behalten müssen, auch wenn sie bei ihrer Herstellung einer gewissen Zersetzung unterliegen.

Der Zähigkeitsgrad wird bestimmt, indem man einen Film von 0,076 bis 0,178 mm Dicke so lange falzt, bis er bricht. Der Film wird zu diesem Zwecke zunächst gealtert, indem man ihn 7 Tage in einem Umluftofen oder einer entsprechend wirkenden Ein-

richtung bei 105°C hält, und dann einer Reihe von Falzzyklen unterworfen. Ein solcher Falzzyklus besteht darin, daß man den Film um 180° faltet und falzt, ihn dann in der umgekehrten Richtung um 360° faltet und an derselben Stelle falzt. Die Zahl dieser Falzzyklen, welche der Film aushält, bevor er an der Falzstelle bricht, wird als der Zähigkeitsgrad bezeichnet. Wenn also ein Film nicht gefalzt werden kann, ohne zu brechen, hat er den Zähigkeitsgrad 0, und wenn er beim zweiten Zyklus bricht, hat er den Zähigkeitsgrad 1 usw.

Die thermische Zersetzung der Formaldehydpolymeren gemäß der Erfindung verläuft mit wenigen Ausnahmen sehr genau nach der ersten Ordnung. Für Reaktionen erster Ordnung kann der Zerfall des Ausgangsgutes bekanntlich durch die Differentialgleichung

$$\frac{-dw}{dt} = kw$$

ausgedrückt werden, in welcher t die Zeit, die seit Beginn des Zerfalls verstrichen ist, w das Gewicht des nach der Zeit t noch unzersetzt gebliebenen Ausgangsgutes und k eine Geschwindigkeitskonstante bedeutet. k dient in der vorliegenden Beschreibung zur Kennzeichnung der thermischen Stabilität der Polymeren.

k_{222} wird bestimmt, indem man etwa 1 g des zu prüfenden Polymeren in eine kleine Ampulle einbringt, die mit der Atmosphäre durch eine kapillare Spitze in Verbindung steht. Die Ampulle wird dann evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. Sie wird nun, an einem Waagebalken hängend, in ein Dampfbad von 222°C gebracht. Der Dampf wird erzeugt, indem man Methylsalicylat zum Sieden bringt und die Ampulle mit den Dämpfen, welche eine Temperatur von 222 bis 223°C besitzen, umspült. Das Polymere zersetzt sich unter Bildung von Formaldehyddampf, so daß man die Zersetzung durch Aufzeichnung des Gewichtes des noch unzersetzten Anteils, beginnend von dem Augenblick an, in welchem die Methylsalicylatdämpfe die Spitze der Ampulle erreichen, verfolgen kann. Die Logarithmen des Gewichtsanteils (Gewichtsprozent des unzerfallenen Polymeren) werden als Ordinate gegen die entsprechenden Zeitwerte, gerechnet vom Beginn des Zerfalls an, als Abszisse aufgetragen. Diese Werte ergeben normalerweise eine Kurve, welche für den Hauptteil der Zersetzung praktisch geradlinig verläuft, k ist gleich dem 2,303fachen Wert der Neigung der ermittelten Kurve und wird hier als die Neigung des geradlinigen Teiles dieser Kurve betrachtet. Die Dimension von k sind reziproke Minuten, wenn die Zeit t in Minuten gemessen wird, so daß ein k -Wert von 0,01 reziproken Minuten einem Zerfall von 1% /Minute entspricht, und somit eine thermische Zersetzung darstellt, bei welcher 1 Gewichtsprozent des Polymeren je Minute zersetzt wird.

Fig. 2 zeigt derartige experimentell ermittelte, in halblogarithmisches Papier eingetragene Kurven zur Bestimmung von k . Durch Verbindung der eingetragenen Werte erhält man die Kurvenstücke $ABEF$, $ABEG$ usw. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist dann die Neigung des Kurvenstückes BE . Bei einer theoretisch vollkommenen Reaktion erster Ordnung wäre die Kurve $ABEF$ eine einzige gerade Linie. Indessen besteht die Kurve praktisch gewöhnlich aus zwei oder mehr geradlinigen Teilen, deren Neigung von den benachbarten geradlinigen Teilen abweicht. Die ersten 5 bis 10% des Polymeren (Kurvenstück AB) zersetzen sich im allgemeinen sehr rasch. Daran anschließend zersetzt sich ein verhältnis-

mäßig großer Anteil der Masse (im allgemeinen etwa 90 bis 30% oder weniger der ursprünglichen Masse) normalerweise mit gleichbleibender, aber geringerer Geschwindigkeit. Dieser Teil des Kurvenzuges ist in Fig. 2 für $k=1\%/Minute$ mit BE bezeichnet. Nachdem der Zerfall den Punkt E erreicht hat, kann sich die Reaktionsgeschwindigkeit in verschiedener Weise ändern, indem nämlich der restliche Zerfall entweder schneller, EG , oder langsamer, EF , erfolgt. k_{222} ist gleich dem 2,303fachen Wert der Neigung des Kurvenzuges BE .

Einige wenige Polymere gemäß der Erfindung zeigen aus bisher unbekannten Gründen an Stelle des geradlinigen Teiles BE eine gekrümmte Linie. Die Kurve ist in derartigen Fällen verhältnismäßig flach, d. h., sie hat einen großen Krümmungsradius. k wird als der 2,303fache Wert der Neigung derjenigen Geraden genommen, die am besten durch die eingetragenen Meßpunkte gelegt werden kann.

Die Kurve BE entspricht einem k_{222} von $1\%/Minute$, BC einem k_{222} von $0,1\%/Minute$, BD einem k_{222} von $5,0\%/Minute$ und BH einem k_{222} von $0,5\%/Minute$. Die Produkte von guter thermischer Stabilität zeichnen sich durch Kurven aus, die flacher als BE sind, oder mit anderen Worten, deren k_{222} weniger als $1\%/Minute$ beträgt. Die bevorzugten Produkte gemäß der Erfindung entsprechen Kurven, die dem Kurvenzug BH ähnlich sind, oder mit anderen Worten, einem k_{222} von etwa $0,5\%/Minute$ oder weniger, insbesondere aber dem Kurvenstück BC bzw. einem k_{222} von etwa $0,1\%/Minute$ oder weniger.

Beispiel 1

Das pyrolytisch aus 100 Teilen α -Polyoxymethylen gewonnene Formaldehydgas wurde unter 250 mm Druck durch zwölf Vorlagen von $-30^\circ C$ dem oberen Teil einer Reaktionskammer zugeführt, die auf $-50^\circ C$ gehalten wurde und 528 Teile Dekahydronaphthalin enthielt. Die in der Reaktionskammer befindliche Masse wurde ständig mit einem mechanischen Rührer gerührt. Die Polymere bildete sich stetig und neigte dazu, sich an den Wandungen der Reaktionskammer abzusetzen sowie als Kruste oben auf der Flüssigkeit zu sammeln. Diese feste Masse wurde nach der Entfernung des Dekahydronaphthalins mit Äther gewaschen und an Luft und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 35,5 Teile (35,5% der Theorie) eines fasrigen weißen Formaldehydpolymeren, welches eine innere Viskosität von 5,72 besaß und bei 190 bis $210^\circ C$ in zähe, durchscheinende Filme verpreßt wurde. Ein verpreßter Film dieses Polymeren hatte eine Zähigkeit von über 100.

Ähnliche Ergebnisse (innere Viskosität 4,89 bei einer Konzentration von 0,2%) wurden erhalten, wenn der monomere Formaldehyd durch zwölf Vorlagen bei $-40^\circ C$ und 125 mm Druck in gefrierendes Dekahydronaphthalin geleitet wurde, welches in einem Bad von Trockeneis und Aceton gekühlt wurde.

Beispiel 2

100 Teile α -Polyoxymethylen wurden pyrolysiert. Die Dämpfe des monomeren Formaldehyds wurden aus der Pyrolysezone ausgetragen und durch zwei auf $-15^\circ C$ gehaltene Vorlagen in ein stark gerührtes Gemisch von 626 Teilen Pentan und 2,3 Teilen Tri-*n*-butylamin eingeleitet, das auf $25^\circ C$ gehalten wurde. Im Verlaufe von 4 Stunden wurden 12 Teile eines schneeweißen, körnigen Formaldehydpolymeren von einer inneren Viskosität von 2,2 gebildet.

Aus diesem Produkt wurden bei 190 bis $240^\circ C$ und unter einem Druck von 140 kg/cm^2 zähe durchscheinende Filme von 0,076 bis 0,178 mm Dicke gepreßt. Ein Teil eines der so hergestellten Filme wurde in einem Umluftofen 7 Tage auf $105^\circ C$ gehalten. Nach dem Abkühlen wurde die Zähigkeit des Films geprüft. Sie betrug über 100. An einer anderen Probe wurde die thermische Stabilität k_{222} zu 0,9 Gewichtsprozent/Minute bestimmt.

Beispiel 3

Es wurde monomeres Formaldehyd hergestellt, indem man 42,4 g α -Polyoxymethylen pyrolysierte. Der Formaldehyd wurde gereinigt, indem man ihn durch eine als U-Rohr ausgebildete Vorlage leitete, die auf $-15^\circ C$ gehalten wurde. Die aus der Pyrolysezone abströmenden Dämpfe wurden durch die Vorlage geführt und 15 Minuten lang in die Atmosphäre geleitet. Danach wurden die die Vorlage verlassenden Dämpfe im Laufe einer Stunde in das Polymerisationsgefäß geleitet. In dieser Zeit waren 34 g α -Polyoxymethylen pyrolysiert. Der Inhalt des Gefäßes bestand aus 800 ccm einer Benzinfraktion, die hauptsächlich aus Oktanen zusammengesetzt war und zwischen 100 und $140^\circ C$ siedete, sowie 1 g Octadecyldimethylamin, welches etwa 25% Dimethylhexylamin als Verunreinigung enthielt. Das Lösungsmittel wurde mechanisch kräftig gerührt. Die Temperatur stieg während der Polymerisation von 25 auf 40° . Nach der 1stündigen Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel filtriert und das Produkt getrocknet. Man erhielt 22,0 g pulverförmiges weißes Formaldehydpolymeres von einer inneren Viskosität von 3,4. Das Produkt wurde bei $200^\circ C$ und 703 kg/cm^2 verpreßt, wodurch man zähe, weiße Filme erhielt, die einen Zähigkeitsgrad von mehr als 100 hatten. k_{222} wurde an einer anderen Probe zu 0,67 Gewichtsprozent/Minute bestimmt.

Beispiel 4

Monomeres Formaldehyd wurde durch Pyrolyse von 100 Teilen α -Polyoxymethylen hergestellt. Dieses wurde zur Vorbehandlung vor der Pyrolyse mit Pentan bedeckt, worauf man anschließend das Pentan abdestillierte. Die Pyrolysedämpfe wurden durch zwei U-Rohre von $-15^\circ C$ in die Polymerisationskammer geleitet. In den U-Rohren bildet sich während des Durchströmens des Monomeren in geringen Mengen polymeres Produkt. Das Reaktionsgefäß enthielt 880 Teile trocknes Benzol, 0,2 Teile Tri-*n*-butylamin und 0,1 Teile Diphenylamin. Das Monomere wurde in das Reaktionsgefäß eingeleitet und dieses $2\frac{1}{2}$ Stunden auf $25^\circ C$ gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde in der gesamten Reaktionszeit kräftig gerührt. Während dieser Zeit bildete sich kontinuierlich Polymeres in Form kleiner Teilchen, die in dem Reaktionsmedium dispergiert waren. Die Dispersion wurde filtriert, wodurch man 62 Teile eines schneeweißen, hochmolekularen Formaldehydpolymeren von einer inneren Viskosität von 1,36 erhielt. Es wurde ein Film geformt, indem man einen Teil des Polymeren 1 Minute bei $190^\circ C$ unter einer Belastung des Preßkolbens von $105,5\text{ kg/cm}^2$ verpreßte. Der Film war zäh, durchscheinend, homogen und hatte eine Zähigkeit von über 100. k_{222} wurde an einer anderen Probe zu 0,77 Gewichtsprozent/Minute bestimmt.

Aus der Schmelze des nach vorstehender Vorschrift hergestellten Polymeren wurde bei $190^\circ C$ ein glatter Faden gesponnen. Nach der sechsfachen Verstreckung

bei 160° C besaß der Faden von einem Titer von 80 den eine durchschnittliche Festigkeit von 4 g/den bei einer Verlängerung von 11% und einer Steifigkeit von 52 g/den.

Beispiel 5

Im wesentlichen wasserfreier monomerer Formaldehyd wurde durch drei hintereinandergeschaltete U-Rohre geleitet, die auf -15° C gehalten wurden, und von dort durch zwei hintereinandergeschaltete Wäscher geleitet, die Cyclohexan von Raumtemperatur enthielten. Nach der oben angegebenen Vorbehandlung wurde der monomere Formaldehyd in ein Polymerisationsgefäß geleitet, das 956 Teile trockenes Cyclohexan, 0,16 Teile Tri-n-butylamin und 0,1 Teile Diphenylamin enthielt. Das Reaktionsgefäß wurde auf einer Temperatur von 25° C gehalten. Im Verlaufe von 1,6 Stunden wurde der monomere Formaldehyd kontinuierlich in das als Reaktionsmedium dienende Cyclohexan geleitet. In dieser Zeit bildete sich kontinuierlich das polymere Produkt. Die Dispersion des Produktes war ein sehr flüssiger Schlamm, der filtriert wurde. Hierbei erhielt man 25 Teile von feinzerteiltem schneeweißem Formaldehydpolymeren von einer inneren Viskosität von 2,87. Dieses Polymere wurde 1 Minute bei 190° C unter einem Kolbendruck von 105,5 kg/cm² verpreßt und dabei ein zäher durchscheinender Film mit einem Zähigkeitsgrad von mehr als 100 erhalten. k_{222} wurde an einer anderen Probe zu 0,83 Gewichtsprozent/Minute bestimmt.

Beispiel 6

100 Teile wasserfreier monomerer Formaldehyd wurden im Verlaufe von 2 Stunden durch drei hintereinandergeschaltete U-Rohre, die auf -15° C gehalten wurden, sowie durch zwei Vorlagen, die Cyclohexan von Raumtemperatur enthielten, in ein Reaktionsgefäß geführt, in welchem 780 Teile Cyclohexan, 0,1 Teile Diphenylamin und 0,1 Teile N,N-Dimethyl-p-aminoazobenzol bei 25° C kräftig gerührt wurden. Die Polymerisation erfolgte beim Einstromen des Formaldehyds. Im Verlaufe der 2stündigen Reaktionszeit wurden insgesamt 41 Teile Polymeres gesammelt. Dieses Polymere hatte eine innere Viskosität von 3,4 und ergab zähe durchscheinende Filme von einem Zähigkeitsgrad von mehr als 100, wenn es 1 Minute unter einem Druck von 105,5 kg/cm² bei 190 bis 250° C verpreßt wurde. k_{222} wurde an einer anderen Probe zu 1,91 Gewichtsprozent/Minute bestimmt.

Beispiel 7

33 Teile wasserfreier monomerer Formaldehyd wurden durch drei U-Rohre von -15° C und dann durch zwei Vorlagen mit Cyclohexan von Raumtemperatur in ein Reaktionsgefäß geleitet, in welchem ein Gemisch von 780 Teilen Cyclohexan, 1 Teil Diphenylamin und 0,9 Teilen N,N-Diäthylaminoäthanol bei 25° C kräftig gerührt wurde. Im Verlaufe von 40 Minuten des Formaldehydzusatzes hatten sich 28 Teile schneeweißes hochmolekulares Formaldehydpolymeres gebildet, welches eine innere Viskosität von 1,32 besaß. Aus ihm verpreßte man unter einem Druck von 105,5 kg/cm² bei 190° C in 1 Minute einen zähen, durchscheinenden Film, dessen Zähigkeitsgrad größer als 100 war. k_{222} wurde an einer anderen Probe zu 0,84 Gewichtsprozent/Minute ermittelt.

Beispiel 8

75 Teile α -Polyoxymethylen wurden im Verlaufe von 2 Stunden pyrolysiert. Das so gewonnene mono-

mere Formaldehydgas wurde durch zwei auf -15° C gehaltene Vorlagen in ein Reaktionsgefäß geleitet, in welchem 800 Teile Tetrachlorkohlenstoff, 0,05 Teile Diphenylamin und 0,078 Teile Tri-n-butylamin kräftig gerührt und auf einer Temperatur von 25° C gehalten wurden. Die Polymerisation schritt während des gesamten Zusatzes des monomeren Formaldehydes voran. Der entstandene Schlamm wurde filtriert, mit Äther gewaschen und an Luft getrocknet. Man erhielt 25,6 Teile schneeweißes, hochmolekulares Formaldehydpolymeres. Dieses Polymere besaß eine innere Viskosität von 1,75. Unter einem Druck von 105,5 kg/cm² wurde bei 190° C in 1 Minute ein zäher durchscheinender Film gepreßt. Dieser besaß eine Zähigkeit von über 100. k_{222} wurde an einer weiteren Probe zu 0,67 Gewichtsprozent/Minute ermittelt.

Beispiel 9

Durch Pyrolyse von 100 Teilen α -Polyoxymethylen wurde monomerer Formaldehyd gewonnen. Man leitete diese Pyrolysedämpfe stetig durch zwei auf -15° C gehaltene Vorlagen in ein Reaktionsmedium, welches aus 626 Teilen Pentan bestand, das 0,33 Teile Oktadecyldimethylamin enthielt. Das Reaktionsmedium wurde kräftig gerührt und auf einer Temperatur von 25° C gehalten. Monomerer Formaldehyd wurde im Verlaufe von 4,1 Stunden stetig in das Reaktionsmedium eingelegt. In dieser Zeit polymerisierte der Formaldehyd kontinuierlich und bildete in dem Reaktionsmedium einen flüssigen Schlamm. Die Feststoffe wurden aus diesem abfiltriert, mit Äther gewaschen und an Luft und unter Vakuum getrocknet. Man erhielt 28,5 Teile eines schneeweißen, körnigen, hochmolekularen Formaldehydpolymeren von einer inneren Viskosität von 2,0. Ein Teil dieses Polymeren wurde bei 190 bis 230° C in einen Film von 0,076 bis 0,102 mm Dicke verpreßt, dessen Zähigkeit größer als 1 war. k_{222} wurde an einer weiteren Probe zu 0,67 Gewichtsprozent/Minute ermittelt.

Beispiel 10

Monomerer Formaldehyd, der durch Pyrolyse von 100 Teilen α -Polyoxymethylen hergestellt war, wurde durch zwei Vorlagen von -15° C in ein Reaktionsmedium eingeführt, welches aus 630 Teilen Pentan und 0,1 Teilen Oktadecylamin bestand. Der monomere Formaldehyd wurde im Verlaufe von 4 Stunden stetig in das Reaktionsgemisch eingeführt, welches bei einer Temperatur von 25° C kräftig gerührt wurde. Während dieser Zeit bildete sich im Reaktionsgemisch kontinuierlich das polymere Produkt. Nach Filtration, Waschen und Trocknen erhielt man 13 Teile Formaldehydpolymeres von einer inneren Viskosität von 1,81. Zähe, durchscheinende Filme von einer Stärke von 0,089 mm wurden bei 190° C unter einer Kolbenbelastung von 105,5 kg/cm² in 1 Minute gepreßt. Ihr Zähigkeitsgrad betrug 100.

Man erhielt im wesentlichen die gleichen Ergebnisse, wenn man an Stelle von Oktadecylamin in dem vorstehenden Beispiel Tri-n-heptylamin verwendete.

Die vorstehenden Beispiele dienen lediglich der Erläuterung bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung, ohne diese erschöpfend zu kennzeichnen.

Es ist wichtig, daß das Lösungsmittel unter den Reaktionsbedingungen chemisch inert gegen Formaldehyd ist. Im allgemeinen sind hierfür die Kohlenwasserstoffe, insbesondere solche mit 3 bis 10 C-Atomen, aus praktischen und Kostengründen am meisten zu empfehlen. Zu diesen Verbindungen gehören die aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Kohlen-

wasserstoffe. Beispiele hierfür sind Propan, Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Dekan, Cyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, 1,4-Dimethylcyclohexan, Cycloheptan, Dekahydronaphthalin, Benzol, Toluol und Xylol. Andere verwendbare Reaktionsmedien sind z. B. Nitrile, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Nitroverbindungen, Acetale, Äther.

Die Menge an Lösungsmittel ist nicht von allzu großer Bedeutung. Wenn die Menge des Lösungsmittels zu klein ist, kann die Dispersion des Produktes für eine wirtschaftliche Weiterverarbeitung zu dick sein. Im allgemeinen beträgt die untere Grenze etwa 1 : 1 oder gleiche Gewichtsteile Reaktionsmedium und Formaldehydpolymeres. Die obere Grenze bestimmt sich hauptsächlich durch wirtschaftliche und technische Überlegungen, z. B. die gewünschte Dicke der Dispersion, die Kosten des Reaktionsmediums und die Größe der Anlage. Für die meisten Ausführungsformen der Erfindung ist es technisch nicht empfehlenswert, mehr als etwa 100 Teile Reaktionsmedium je Teil gebildetes Formaldehydpolymeres zu verwenden. Die bevorzugt angewendeten Grenzen liegen zwischen etwa 4 und 100 Teilen Reaktionsmedium je Teil Formaldehydpolymeres.

Die Verwendung eines Dispergiermittels ist zweckmäßig, aber nicht notwendig. Es sind sowohl ionogene als auch nichtionogene Dispergierungsmittel brauchbar. Beispiele für derartige Mittel sind: Das Reaktionsprodukt von Polyäthylenglykol mit Wollwachsalkoholen; die langkettigen Fettsäurediester von Polyäthylenglykol und Polypropylenglykolen mit Molekulargewichten über 200, wie die Diester der Dicarbonsäuren, die sich vom Dekan, Dodekan, Oktadekan, Oktadecen ableiten; Siliconöle mit Molekulargewichten im Bereich von 800 bis 1000. Reaktionsprodukte von Olefinoxyden mit langkettigen Fettsäuren, Alkylarylpolyoxyäthylenglykoläther, Reaktionsprodukte von hydrierten Harzen mit Olefinoxyden, Metallsalze langkettiger Fettsäuren, wie Natriumoleat, Bleistearat, Natriumcaprylat.

Die Menge an Dispergierungsmittel kann zwischen 0,10 und 10 Gewichtsprozent des Reaktionsmediums schwanken. In der Regel werden 0,20 bis 3% Dispergierungsmittel ausreichen. Derartige Mengen sind empfehlenswert, wenn es gewünscht wird, ein Dispergierungsmittel zu verwenden.

Die Polymerisation kann in weiten Temperaturgrenzen durchgeführt werden, die vom Schmelzpunkt bis zum Siedepunkt des Reaktionsmediums reichen können. Wenn die bevorzugt verwendeten Lösungsmittel etwa bei Atmosphärendruck angewendet werden, erhält man gute Ergebnisse, wenn man die Polymerisation bei Temperaturen zwischen etwa -110 und 100°C durchführt. Für die meisten technischen Verfahren, bei denen sich das Arbeiten bei Atmosphärendruck empfiehlt, liegt der bevorzugte Bereich zwischen etwa -50 und 70°C.

Obgleich der Zusatz eines Polymerisationsanregers nicht notwendig ist, kann bei bestimmten Temperaturen und Reaktionsmedien ein solcher Polymerisationsanreger verwendet werden, um Reaktionsgeschwindigkeit und Produktausbeute zu erhöhen. Als Anreger verwendbar sind die primären, sekundären und tertiären aliphatischen Amine, die cycloaliphatischen Amine und die primären aromatischen Amine. Beispiele hierfür sind Methyl-, Äthyl-, Butyl-, Oktyl-, Dodecyl- und Oktadecylamine, Dibutylamin, Äthyl-oktylamin, Tributylamin, Trihexylamin, Dimethyloktadecylamin, Didodecylmethyamin, Cyclohexyldibutylamin, Cyclohexylamin, Diäthylcyclohexylamin,

Anilin, Toluidin. Andere Beispiele geeigneter Anreger sind Arsine, Stibine und Phosphine von der allgemeinen Zusammensetzung



worin M, As, Sb oder P und R, R₁ und R₂ einwertige Kohlenwasserstoffreste sind. Beispiele für derartige Verbindungen sind Triphenylphosphin, Tritolylphosphin, Triäthylphosphin, Trinaphthylarsin, Tributylphosphin, Triäthylstibin, Methyl-diäthylarsin. Weitere Beispiele für Anreger, welche für das Verfahren gemäß der Erfindung verwendet werden können, sind Hydrazin und substituierte Hydrazine, Morpholine und substituierte Morpholine, Piperidine, N-Alkylpiperidine. Ein anderer Typ hierfür geeigneter Verbindungen sind die Aminoalkane, z. B. N,N-Diäthylaminoäthanol. Bei manchen Ausführungsformen der Erfindung kann es sich empfehlen, eine Kombination von zwei oder mehr derartiger katalytischer Verbindungen zu verwenden, wie sie z. B. in den Beispielen 4 und 5 verwendet sind.

Den Dispersionen kann man auch Stabilisatoren zusetzen, wie α -Pinen, ferner Antioxydationsmittel, wie Radikalbildner sowie stabile freie Radikale.

Der Katalysator wird vorteilhaft eingeführt, indem man ihn dem Lösungsmittel zusetzt. Nach Wunsch kann man den Katalysator in Form einer Lösung verwenden, deren Lösungsmittel vorteilhaft das gleiche wie das Lösungsmittel ist, welches das Reaktionsmedium bildet. Der Zusatz von Katalysator wird gelenkt, um die Reaktionstemperatur im gewählten Bereich zu halten. Wenn man den Katalysator dem Lösungsmittel zusetzt, bevor der Formaldehyd eingeleitet wird, wird die Zuführungsgeschwindigkeit des Formaldehyds gelenkt, um die Temperatur in dem für den Betrieb ausgewählten Bereich zu halten.

Die vorstehenden Beispiele zeigen die stetige Einführung von monomerem Formaldehyd in die Reaktionszone und die gleichzeitige Bildung eines sich ansammelnden Polymerisationsproduktes, welches abgetrennt wird, nachdem die Polymerisation unterbrochen ist. Diese Methode läßt sich leicht auf ein vollständig stetig geführtes Verfahren umstellen, indem man die Produktdispersion stetig abzieht und gleichzeitig die Reaktionsteilnehmer stetig zuführt. Eine halbstetige Arbeitsweise kann ebenfalls angewendet werden, wobei man die Zufuhr von monomerem Formaldehyd in die Polymerisationszone unterbricht, nachdem die gewünschte Menge Polymeres gebildet ist, dann das Produkt abzieht und mit einem neuen Polymerisationsansatz beginnt.

Der für das Verfahren gemäß der Erfindung verwendete monomere Formaldehyd ist praktisch wasserfrei. Man kann hierfür jeden beliebigen praktisch wasserfreien monomeren Formaldehyd beliebiger Herkunft verwenden. Eine zweckmäßige Methode, um praktisch wasserfreien monomeren Formaldehyd zu gewinnen, ist in den vorstehenden Beispielen erläutert, nämlich durch Pyrolyse von α -Polyoxymethylen und anschließendes Leiten der Pyrolysedämpfe durch eine Reihe von U-Rohren, die auf einer genügend niedrigen Temperatur gehalten werden, um Verunreinigungen zu entfernen. α -Polyoxymethylen kann hergestellt werden, indem man gewöhnlichen methanolfreien Formaldehyd mit wässriger Natronlauge behandelt, das Produkt filtriert, auswäscht und schließlich trocknet. Geringe Mengen Wasser in dem monomeren Formaldehyd sind tragbar, beispielsweise bis zu etwa

0,5%. Indessen erhält man im allgemeinen ein besseres Polymeres, wenn weniger Wasser vorhanden ist.

Die gemäß der Erfindung hergestellten Formaldehydpolymeren unterscheiden sich von den bisher bekannten Formaldehydpolymeren durch folgende Merkmale: Entweder beträgt ihre thermische Stabilität k_{222} weniger als 1%/Minute, oder sie haben einen Zähigkeitsgrad von mindesten 1. Einige Polymere erfüllen beide Voraussetzungen, andere wiederum nur eine der beiden.

Die innere Viskosität ist keine wichtige Eigenschaft der Polymeren, da Formaldehydpolymeren in einem weiten Bereich der inneren Viskosität hergestellt worden sind, z. B. von etwa 0,1 bis zu etwa 10,0.

Für eine vergleichende Bewertung mit Polymeren, die nach den vorstehenden Beispielen hergestellt sind, wurden die Methoden von Staudinger und Walker zur Herstellung von Polymeren wie folgt angewendet:

Es wurde nach der von Walker beschriebenen Methode (»Formaldehyde« von J. F. Walker, ACS Monographie Nr. 98, Reinhold Publishing Corp., New York, 1944, S. 24 bis 26) wasserfreier flüssiger Formaldehyd hergestellt. Das Verfahren wurde insofern modifiziert, als eine zweite Destillationsstufe eingeschaltet wurde, indem der flüssige monomere Formaldehyd aus der Zersetzung von alkalisch gefälltem α -Polyoxymethylen kondensiert, in eine zweite Vorlage destilliert und dann in eine dritte Vorlage redestilliert wurde. Diese zuletzt angeordnete Vorlage wurde verschlossen und zur Polymerisation auf -80°C unter Stickstoff gehalten, wie Staudinger beschreibt (»Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose«, Springer, Berlin, 1932, S. 282). Nach 18 Stunden war die Masse in dem Reaktionsgefäß durchscheinend und fest. Nach 12 Tagen war das Polymere, welches sich gebildet hatte, weiß und undurchsichtig. Nach 18 Tagen wurde das Reaktionsgefäß geöffnet und 18 Stunden bei -80°C unter Vakuum gehalten, um die monomeren Anteile zu entfernen. Man ließ die Reaktionsteilnehmer, während sie noch unter Vakuum standen, sich auf Raumtemperatur erwärmen. Dabei entwickelte sich plötzlich Wärme, was eine gewisse Polymerisation des noch verbliebenen Formaldehyds anzeigte. Das feste Polymere wurde aus dem Reaktionsgefäß entfernt. Es hatte eine innere Viskosität von 1,47. Ein Teil desselben wurde durch 1minütiges Verpressen zwischen Aluminiumfolien bei 190°C unter einem Druck von 141 kg/cm^2 in einen zähen, flexiblen Film von 0,089 mm Dicke geformt. Dieser Film hatte die Zähigkeit 0. Bei dem Versuch, die Zähigkeit des Films zu erhöhen, wurde ein enger Streifen dieses Films seiner Länge nach bei Raumtemperatur gestreckt, bis eine dauernde Dehnung von 278% erreicht war. Der entstandene gestreckte Film war längs der Dehnungsachse weitgehend orientiert. Eine Probe des gestreckten Films verlor nach 7tägigem Altern in einem Ofen mit Luftatmosphäre bei 105°C 5,5 Gewichtsprozent und wurde spröde, d. h., er hatte zu diesem Zeitpunkt die Zähigkeit 0 erreicht.

Bei einer anderen Polymerisation wurde flüssiger Formaldehyd gewonnen, wie es oben beschrieben ist, jedoch mit der Maßgabe, daß man, wenn die Apparatur zu Anfang mit Stickstoff gefüllt war, keinen weiteren Stickstoff einführt und die Herstellung unter einem Druck von 100 mm durchführte. Unter diesen Bedingungen bildete sich in der Anlage etwas Polymeres, aus welcher der Formaldehyd destilliert und redestilliert wurde. Das bei der Destillation zurückbleibende Polymere wurde aus dem Reaktions-

gefäß entfernt. Es hatte eine innere Viskosität von 1,58. Ein Film von 0,064 mm Dicke wurde, wie oben beschrieben, hergestellt. Ein schmaler Streifen des Films wurde in seiner Längsausdehnung bei Raumtemperatur gestreckt, bis man eine dauernde Dehnung von 142% erreicht hatte. Der so entstandene Film war längs der Dehnungsachse stark orientiert. Eine Probe dieses gestreckten Films verlor bei 7tägigem Altern in einem Ofen von 105°C 3,7 Gewichtsprozent und wurde spröde, wobei die Zähigkeit 0 erreicht wurde. Der ungestreckte Film wurde schneller spröde als der gestreckte.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden Polymere nach dem oben beschriebenen Stand der Technik hergestellt und ihre thermische Stabilität k_{222} bestimmt. Diese betrug etwa 6 bis 8%/Minute.

Im Gegensatz zu den Filmen, die, wie oben beschrieben, nach dem bekannten Verfahren hergestellt wurden, haben Filme, die gemäß der Erfindung hergestellt sind, nach 7tägiger Alterung bei 105°C noch eine Zähigkeit über 100 und/oder eine thermische Stabilität k_{222} von weniger als 1, vorzugsweise weniger als 0,5%/Minute.

Das Verfahren gemäß der Erfindung macht die Herstellung von Formaldehydpolymeren möglich, aus denen man zähe, klare, platten- und faserförmige Strukturen erhalten kann, wie Fasern, Fäden und Borsten, Bänder, Filme und andere Gegenstände, die gewöhnlich aus synthetischen Harzen hergestellt werden.

Die Massen gemäß der Erfindung können außer dem Formaldehydpolymeren noch andere Substanzen enthalten. Derartige Substanzen sind beispielsweise Pigmente, Füllstoffe, Weichmacher, Stabilisatoren und andere verträgliche Zusätze.

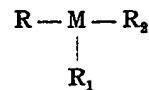
PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Polymerisation von Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß man praktisch wasserfreien monomeren Formaldehyd stetig in ein inertes flüssiges Reaktionsmedium leitet und während des Einleitens den Formaldehyd stetig im flüssigen Medium unter Ausschluß von Wasser polymerisiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Medium ein Dispergierungsmittel, vorteilhaft eine nichtionogene Verbindung, bevorzugt in Mengen von 0,10 bis 10,0% des Gewichtes des flüssigen Mediums, enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gegenwart eines Polymerisationsanregers oder -katalysators durchführt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymerisationsanreger oder -katalysator eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der aliphatischen Amine, cycloaliphatischen Amine, aromatischen Amine, Hydrazine, substituierten Hydrazine, Morpholine sowie der Substanzen von der allgemeinen Formel



verwendet, worin M Arsen, Antimon oder Phosphor ist und R, R₁ und R₂ einwertige Kohlenwasserstoffreste sind.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation unter

Rühren bei einer Temperatur oberhalb von -110°C durchführt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation bei einer Temperatur von -50 bis zu $+70^{\circ}\text{C}$ durchführt. 5

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als flüssiges Medium einen flüssigen Kohlenwasserstoff, insbesondere

einen solchen mit 3 bis 10 C-Atomen, bevorzugt einen oder mehrere gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 10 C-Atomen und aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 10 C-Atomen verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man einen monomeren Formaldehyd verwendet, der nicht mehr als 0,5 Gewichtsprozent Wasser enthält.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

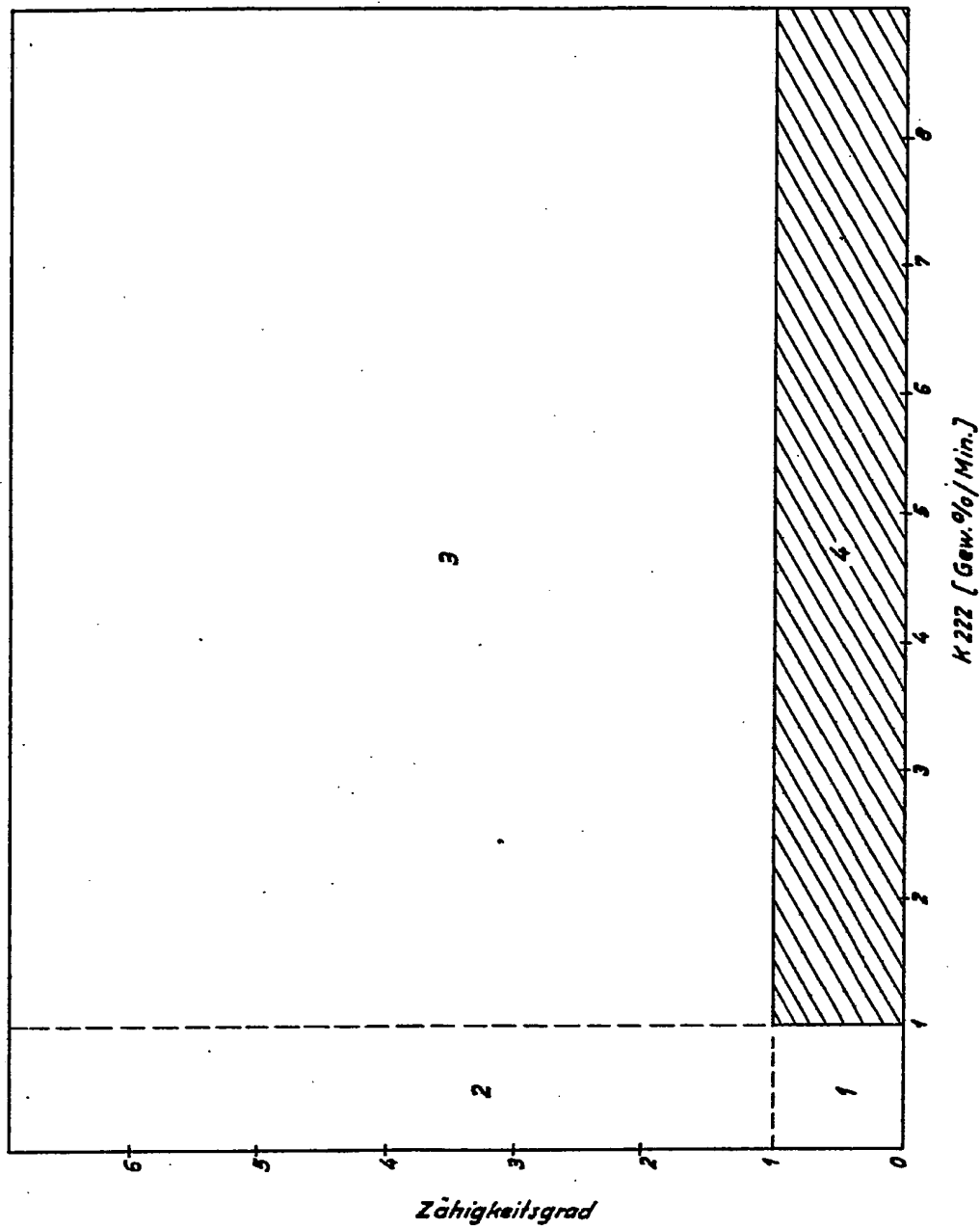


Fig. 1

Fig.2

